

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 103 54 860.2

Anmeldetag: 19. November 2003

Anmelder/Inhaber: Atotech Deutschland GmbH,
10553 Berlin/DE

Bezeichnung: Halogenierte oder pseudohalogenierte monomere
Phenaziniumverbindungen, Verfahren zu deren Her-
stellung sowie diese Verbindungen enthaltendes
saures Bad und Verfahren zum elektrolytischen
Abscheiden eines Kupferniederschlags

IPC: C 07 D, C 09 B, C 25 D

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 14. Oktober 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Schmidt C.

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

BEST AVAILABLE COPY

Patentanwälte
Effert, Bressel und Kollegen
European Patent Attorneys · European Trade Mark Attorneys

. PAe Effert, Bressel und Kollegen Radickestraße 48 · 12489 Berlin .

Dipl.-Ing. Udo Effert
Dipl.-Ing. Dr.-Ing. Burkhard Bressel
Dipl.-Ing. Volker Zucker
Dipl.-Ing. Günter Köckeritz

Radickestr. 48
12489 Berlin-Adlershof
Deutschland

Telefon ++49(0)30 - 670 00 60
Telefax ++49(0)30 - 670 00 670


Internet: www.patentberlin.de
e-mail: office@patentberlin.de

17. November 2003

P06.486.8DE

BR/HS

Atotech Deutschland GmbH
Erasmusstraße 20
10553 Berlin



**Halogenierte oder pseudohalogenierte monomere Phenaziniumverbindungen,
Verfahren zu deren Herstellung sowie diese Verbindungen enthaltendes saures
Bad und Verfahren zum elektrolytischen Abscheiden eines Kupferniederschla-
ges**

- 5 **Halogenierte oder pseudohalogenierte monomere Phenaziniumverbindungen, Verfahren zu deren Herstellung sowie diese Verbindungen enthaltendes saures Bad und Verfahren zum elektrolytischen Abscheiden eines Kupferniederschlags**

Beschreibung:

- 10 Die Erfindung betrifft halogenierte oder pseudohalogenierte monomere Phenaziniumverbindungen, ein Verfahren zu deren Herstellung, ein diese Verbindungen enthaltendes saures Bad zum elektrolytischen Abscheiden eines Kupferniederschlags sowie ein Verfahren zum elektrolytischen Abscheiden eines Kupferniederschlags mit dem sauren Bad. Die halogenierten oder pseudohalogenierten monomeren Phenaziniumverbindungen sind als Zusatzstoffe in Ver-
- 15 kupferungsbädern einsetzbar, um insbesondere hochglänzende, eingeebnete Kupferniederschläge zur Erzeugung dekorativer Oberflächen herzustellen. Außerdem können die Verbindungen als Zusatzstoffe in Verkupferungsbädern auch eingesetzt werden, um in Leiterplatten enthaltene Mikrosacklöcher sowie
- 20 auf Halbleiterwafern vorhandene trenches und vias selektiv und vollständig mit Kupfer zu füllen. Ferner können die Verbindungen als Zusatzstoffe in Verkupferungsbädern eingesetzt werden, um einen Kupferniederschlag auf mit Vertiefungen versehenen Halbleitersubstratoberflächen bei der Herstellung von integrierten Schaltungen zu erzeugen, wobei die gesamte Halbleitersubstratoberfläche
- 25 gleichmäßig mit Kupfer überzogen wird.

- 30 Zur Abscheidung glänzender Kupferoberflächen werden den meisten sauren Kupferelektrolyten in der Regel organische Additive in geringen Mengen zugesetzt, um anstelle einer kristallin-matten Abscheidung glänzende Kupferschichten zu erhalten. Hierbei wird häufig eine Verbindung oder eine Kombination aus mehreren Verbindungen von Zusatzstoffen, wie Polyethylenglykolen, Thioharnstoffen nebst deren Derivaten, Thiohydantoin, Thiocarbaminsäureestern, sowie Thiophosphorsäureestern, zugesetzt. Allerdings besitzen die genannten Additive heutzutage keinerlei Bedeutung mehr, da die Qualität der so erhaltenen Kup-

erschichten den heutigen Anforderungen in keiner Weise mehr genügt. Die so erhaltenen Überzüge sind entweder zu spröde, oder sie besitzen eine mangelhafte Glanzerscheinung und ungenügende Einebnung.

5 Seit langem ist der Einsatz bestimmter Phenaziniumverbindungen, wie von Phenazinfarbstoffen, z.B. Safraninen und Derivaten dieser Safranine, die auch als Papier- und Lederfarbstoffe und als Farbstoffe für keratinhaltige Fasern verwendet werden, zur Erzeugung glänzender Kupferschichten bekannt. Diese Farbstoffe, beispielsweise Dimethylsafraninazodimethylanilin, Diethylsafranin-
 10 azodimethylanilin, Janusgrau und Safraninazonaphthol, werden gemäß DE-PS 947 656 als alleinige Additive verwendet. Außerdem ist auch bekannt, diese Verbindungen in Kombination mit anderen Zusatzstoffen zu verwenden.

15 So werden in DE-AS 1 521 062 Badzusammensetzungen vorgeschlagen, die ein organisches, mindestens eine Sulfonsäuregruppe enthaltendes Sulfid sowie, im Gemisch damit oder chemisch gebunden, einen Polyether enthalten, der mindestens drei, vorzugsweise sechs Sauerstoffatome enthält und frei ist von aliphatischen Kohlenwasserstoffketten mit mehr als sechs C-Atomen. Diese
 20 Bäder ermöglichen die Abscheidung von glatten, glänzenden und duktilen Kupferschichten. Als bevorzugte Polyether werden 1,3-Dioxolanpolymerisate mit einem Molekulargewicht von mindestens 296, vorzugsweise von etwa 5000, genannt. In Kombination mit den genannten Badadditiven können auch Phenazinfarbstoffe eingesetzt werden, beispielsweise Diethylphenosafraninazodimethylanilin, Dimethylphenosafraninazodimethylanilin, Diethylphenosafraninazophenol
 25 und Dimethylazo-(2-hydroxy-4-ethylamino-5-methyl)-benzol. Die Phenazinfarbstoffe ermöglichen eine hohe Einebnung und einen weiten Bereich einer glänzenden Abscheidung.

30 Die in DE-AS 1 521 062 beschriebenen Kupferelektrolyte erlauben jedoch nicht den Einsatz einer höheren kathodischen Stromdichte. Außerdem können die abgeschiedenen Kupferoberflächen nur nach einer vorausgegangenen Zwischenbehandlung vernickelt werden.

Weiterhin ist bekannt, dass auch hydroxylierte und halogenierte Phenazinfarbstoffe des Safranin-Typs als Einebner und Glanzbildner verwendet werden.

5 So wird in Patent Abstracts of Japan zu JP 60-056086 A unter anderem die Verwendung und Herstellung monomerer halogener Phenazinfarbstoffe für saure Kupferbäder beschrieben. Die Farbstoffe werden in einer zweistufigen Synthese, bestehend aus einer Diazotierungsreaktion und einer Halogenierungsreaktion, dargestellt. Zur Diazotierung wird der entsprechende Safranin-
10 farbstoff zunächst in der Hitze gelöst und filtriert. Bei einer Temperatur von 0 bis 5 °C wird dann unter Zugabe von Natriumnitrit und nachfolgend Chlorwasserstoffsäure diazotiert und abschließend erhitzt. Die Reaktionslösung wird nach dem Abkühlen in Gegenwart von Kupfer(II)-chlorid-Lösung, Kupfer-Pulver und Chlorwasserstoffsäure bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von 10 Stunden unter Bildung des chlorierten Phenazinfarbstoffes umgesetzt. Beispielhaft
15 wird die Herstellung von 7-Diethylamino-3-hydroxy-5-phenyl-phenaziniumsulfat, einer Mischung von 3-Chloro-7-diethylamino-5-phenyl-phenaziniumchlorid und 7-Diethylamino-3-hydroxy-5-phenyl-phenaziniumchlorid und von 3,7-Dichloro-2,8-dimethyl-5-phenyl-phenaziniumchlorid beschrieben.

20 Der Nachteil des beschriebenen Verfahrens besteht darin, dass für jeden Syntheseschritt, einschließlich des Lösens des Farbstoffes, ein gesondertes Reaktionsgefäß benötigt wird. Des Weiteren kann es auf Grund der langen Reaktionszeiten und der mäßigen Stabilität der Diazoniumverbindungen, welche sich im Säuren leicht zersetzen, in der Folge zu unkontrollierten Reaktionen mit
25 wechselhaften Qualitäten der gewünschten Produkte kommen. Darüber hinaus sind derartige zeitaufwändige Reaktionen betriebswirtschaftlich gesehen sehr teuer.

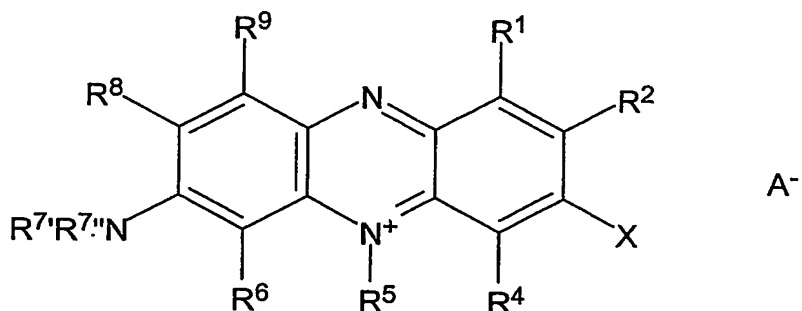
30 Der vorliegenden Erfindung liegt von daher das Problem zugrunde, die Nachteile der bekannten Kupferbäder zu umgehen und insbesondere Additive zu finden, mit denen besonders gleichmäßige und brillante, d.h. hochglänzende, sowie eingeebnete und duktile Kupferüberzüge reproduzierbar herstellbar sind. Die Additive sollen dabei einfach, kostengünstig und mit gleich bleibender Qualität und hoher Reinheit synthetisierbar sein. Außerdem soll es auch möglich

sein, die Kupferschichten hochglänzend, eingeebnet und duktil bei Anwendung einer relativ hohen Stromdichte zu erzeugen. Die Zusammensetzung eines derartigen Kupferabscheidebades soll während des Badbetriebes über einen langen Zeitraum konstant ermöglichen, dass die Kupferschichten in der gewünschten Qualität erhalten werden.

Das Problem wird gelöst durch die halogenierten oder pseudohalogenierten monomeren Phenaziniumverbindungen nach Anspruch 1, das Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen nach Anspruch 11, das diese Verbindungen enthaltende saure Bad zum elektrolytischen Abscheiden eines Kupferniederschlags nach Anspruch 23, die Verwendungen des Bades nach den Ansprüchen 27, 28 und 29 sowie das Verfahren zum elektrolytischen Abscheiden eines Kupferniederschlags mit dem die Verbindungen enthaltenden sauren Bad nach Anspruch 30. Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind in den Unteransprüchen angegeben.

Die erfindungsgemäßen halogenierten oder pseudohalogenierten monomeren Phenaziniumverbindungen können vorteilhaft in einem Bad zur elektrolytischen Herstellung eines hochglänzenden, eingeebneten Kupferniederschlags zur Erzeugung dekorativer Oberflächen verwendet werden. Beispielsweise kann das Bad zur dekorativen Verkupferung von Kunststoffteilen für die Sanitär- und Automobilindustrie eingesetzt werden. Ferner können die Verbindungen auch vorteilhaft in einem Verkupferungsbad zum elektrolytischen Abscheiden eines Kupferniederschlags auf Leiterplatten eingesetzt werden, wobei der Kupferniederschlag in den Leiterplatten enthaltene Mikrosacklöcher selektiv und vollständig auffüllt. Darüber hinaus können die Verbindungen auch vorteilhaft in einem Verkupferungsbad zum elektrolytischen Abscheiden eines Kupferniederschlags auf mit Vertiefungen versehenen Oberflächen von Halbleitersubstraten (Wafeln) bei der Herstellung von integrierten Schaltungen, insbesondere auf Oberflächen mit Vertiefungen mit hohem Aspektverhältnis, eingesetzt werden. Dabei wird der Kupferniederschlag gleichmäßig auf der gesamten Oberfläche des Halbleitersubstrats erzeugt.

Unter den erfindungsgemäßen Verbindungen werden halogenierte oder pseudohalogenierte monomere Phenaziniumverbindungen verstanden, die in einer Reinheit von mindestens 85 Mol-%, vorzugsweise mindestens 90 Mol-%, besonders bevorzugt mindestens 95 Mol-% und am meisten bevorzugt mindestens 98 Mol-%, vorliegen und folgende allgemeine chemische Formel aufweisen:



I

worin

$R^1, R^2, R^4, R^6, R^7, R^7'', R^8$ und R^9 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus einer Gruppe, umfassend Wasserstoff, Halogen, Amino, Aminoalkyl, Hydroxy, Cyano, Thiocyanat, Isothiocyanat, Cyanat, Isocyanat, Mercapto, Carboxy (COO^-), dessen Salz, Carboxylester (COOR), Sulfo (SO_3^-), dessen Salz, Sulfoester (SO_3R), niederes Alkyl, unsubstituiertes Aryl, substituiertes Aryl, Heteroaryl und alicyclische Heteroradikale,

R^5 ausgewählt ist aus einer Gruppe, umfassend niederes Alkyl, unsubstituiertes Aryl, substituiertes Aryl und Heteroaryl,

X ein Halogen oder Pseudohalogen ist und

A^- ein Säureanion ist.

Sofern vorstehend und nachfolgend und in den Ansprüchen die erfindungsgemäßen monomeren Phenaziniumverbindungen in einer Reinheit von x Mol-% erwähnt worden sind bzw. erwähnt werden, so soll darunter ein Gemisch der

Phenaziniumverbindungen mit Verunreinigungen verstanden werden, wobei die Phenaziniumverbindungen in dem Gemisch in einer Konzentration von x Mol-% enthalten sind und die Verunreinigungen in einer Konzentration von 100 – x Mol-%.

5

Sofern vorstehend und nachfolgend und in den Ansprüchen niederes Alkyl erwähnt worden ist bzw. erwähnt wird, handelt es sich vorzugsweise um C₁- bis C₄-Alkyl, also um Methyl, Ethyl, *n*-Propyl, *iso*-Propyl, *n*-Butyl, *iso*-Butyl und *tert*-Butyl. Sofern vorstehend oder nachfolgend und in den Ansprüchen substituiertes Alkyl erwähnt worden ist bzw. erwähnt wird, handelt es sich vorzugsweise um mit Sulfo oder Carboxyl substituiertes Alkyl.

10

Sofern vorstehend oder nachfolgend und in den Ansprüchen Aryl erwähnt worden ist oder erwähnt wird, handelt es sich vorzugsweise um Phenyl oder um polycyclische Aromaten, beispielsweise um Naphthyl-1 und Naphthyl-2, wobei diese Reste jeweils unsubstituiert oder substituiert sein können. Für den Fall, dass diese Reste substituiert sind, handelt es sich insbesondere um mit Alkyl substituierte Arylreste, vorzugsweise substituiert mit niederem Alkyl, Halogen, Hydroxy, Amino, wobei Amino für NH₂, NHR oder NR'R'' steht, wobei R, R' und R'' wiederum niederes Alkyl sein können, Cyano, Thiocyanat und Mercapto. Phenyl kann insbesondere in 2-, 4- und 6-Stellung substituiert sein.

15

20

Sofern vorstehend oder nachfolgend und in den Ansprüchen Heteroaryl erwähnt worden ist bzw. erwähnt wird, handelt es sich vorzugsweise um Pyridinyl, Chinolinyl und Isochinolinyl.

25

Sofern vorstehend oder nachfolgend und in den Ansprüchen alicyclische Heteroradikale erwähnt worden sind oder erwähnt werden, handelt es sich insbesondere um Piperidyl, Piperazinyl und Morpholinyl.

30

Sofern vorstehend oder nachfolgend und in den Ansprüchen Carboxylester (COO-Ester) und Sulfoester (SO₃-Ester) erwähnt worden sind oder erwähnt werden, handelt es sich vorzugsweise um Carbonsäureester der niederen Alkohole, beispielsweise um COOCH₃, COOC₂H₅ usw. bzw. um Sulfonsäureester

der niederen Alkohole, beispielsweise um SO_3CH_3 , $\text{SO}_3\text{C}_2\text{H}_5$ usw. Unter niederen Alkoholen werden C_1 - bis C_4 -Alkohole verstanden, also Methanol, Ethanol, *n*-Propanol, *iso*-Propanol, *n*-Butanol, *iso*-Butanol und *tert*-Butanol. Unter COO -Salzen und SO_3 -Salzen werden nachfolgend Carbonsäuresalze bzw. Sulfonsäuresalze, also insbesondere die Alkali-, Erdalkali-, Aluminium- und Kupfersalze verstanden, beispielsweise $-\text{COO}^-\text{Na}^+$ bzw. $(-\text{SO}_3)_2^-\text{Cu}^{2+}$.

Sofern vorstehend oder nachfolgend und in den Ansprüchen, im Besonderen im Zusammenhang mit den Begriffen „Halogenwasserstoffsäure“, „Metallhalogenid“ und „Halogenid“, Halogen erwähnt worden ist oder erwähnt wird, so handelt es sich um Fluor, Chlor, Brom und Iod, vorzugsweise um Chlor und Brom.

Sofern vorstehend oder nachfolgend und in den Ansprüchen Pseudohalogen bzw. Pseudohalogenid erwähnt worden sind oder erwähnt sind, so handelt es sich um Cyanat ($-\text{OCN}$), Thiocyanat ($-\text{SCN}$), Isocyanat ($-\text{NCO}$) und Isothiocyanat ($-\text{NCS}$).

Sofern vorstehend oder nachfolgend und in den Ansprüchen Alkalimetall oder Erdalkalimetall, beispielsweise in „Erdalkalimetallsalz“, erwähnt worden ist oder erwähnt wird, handelt es sich vorzugsweise um Natrium, Kalium, Magnesium und Kalzium.

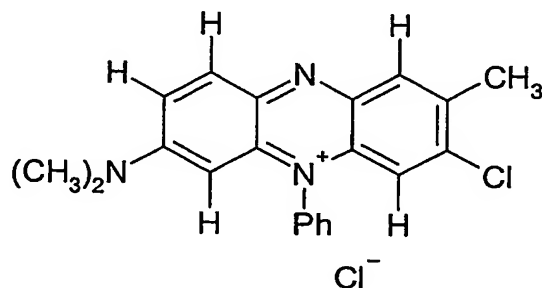
In den erfindungsgemäßen Phenaziniumverbindungen sind R^1 , R^2 , R^4 , R^6 , $\text{R}^{7'}$, $\text{R}^{7''}$, R^8 und R^9 unabhängig voneinander vorzugsweise ausgewählt aus einer Gruppe umfassend Wasserstoff und niederes Alkyl. Alkyl kann insbesondere Methyl oder Ethyl sein.

Ferner kann R^5 in den erfindungsgemäßen Phenaziniumverbindungen vorzugsweise für Aryl, insbesondere Phenyl, stehen.

In den erfindungsgemäßen Verbindungen steht X vorzugsweise für Chlor, Brom oder Thiocyanat.

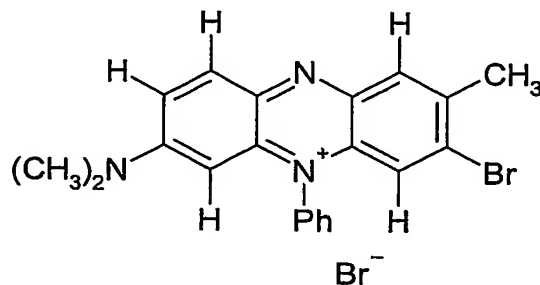
Ganz besonders geeignet sind folgende Phenaziniumverbindungen:

- i) 3-Chlor-7-N,N-dimethylamino-2-methyl-5-phenyl-phenaziniumsalz, insbesondere das Chlorid:



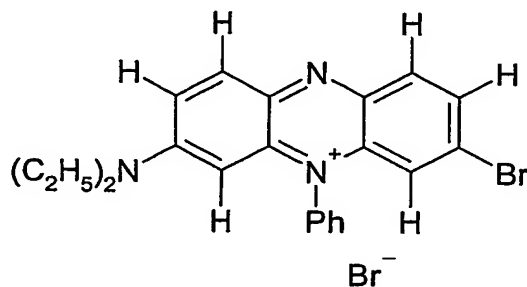
5

- ii) 3-Brom-7-N,N-dimethylamino-2-methyl-5-phenyl-phenaziniumsalz, insbesondere das Bromid:



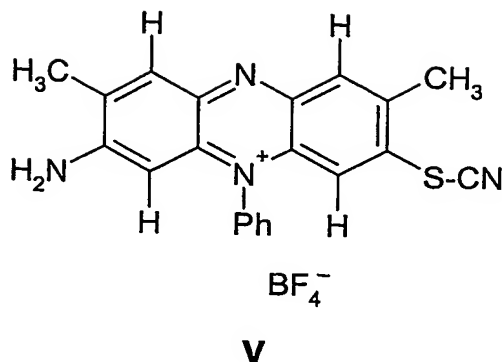
10

- iii) 3-Brom-7-N,N-diethylamino-5-phenyl-phenaziniumsalz, insbesondere das Bromid:



20

- iv) 7-Amino-2,8-dimethyl-3-thiocyanato-5-phenyl-phenaziniumsalz, insbesondere das Tetrafluoroborat:



- 5 Das der Erfindung zugrunde liegende Problem wird durch die Verwendung der erfindungsgemäßen halogenierten oder pseudohalogenierten monomeren Phenaziniumverbindungen gelöst. Diese Verbindungen sind in einem sauren Kupferabscheideelektrolyten vorteilhaft einsetzbar. Es hat sich gezeigt, dass sich die halogenierten bzw. pseudohalogenierten monomeren Phenaziniumverbindungen in Kupferabscheidebädern als besonders vorteilhaft erweisen, wobei sie durch eine hohe galvanotechnische Aktivität gekennzeichnet sind.

- Bei Verwendung der erfindungsgemäßen halogenierten und pseudohalogenierten monomeren Phenaziniumverbindungen in einem sauren elektrolytischen Verkupferungsbad ist es möglich, dieses bei einer hohen Stromdichte zu betreiben. Außerdem werden in Verbindung mit an sich bekannten anderen Additiven besonders gleichmäßige, brillante Kupferabscheidungen ermöglicht. Ferner ist die Wirksamkeit der halogenierten und pseudohalogenierten monomeren Phenaziniumfarbstoffe durch deren erfindungsgemäße Synthese auf Grund der höheren Reinheit verstärkt. Diese Reinheit beträgt mindestens 85 Mol-%. Das bedeutet, dass die erfindungsgemäßen Substanzen maximal 15 Mol-% Verunreinigungen enthalten. Diese Verunreinigungen können insbesondere Oligomere der Phenaziniumverbindungen, wie deren Dimere und Trimere, sein. Durch Zusatz der erfindungsgemäßen Verbindungen zu einem Kupferelektrolyten wird daher eine hervorragende Brillanz bei deutlich geringerer Einsatzkonzentration dieser Additive als bei Verwendung vergleichbarer bekannter Phenaziniumverbindungen mit wesentlich geringerer Reinheit erzielt. Die Wirksamkeit und damit die Wirtschaftlichkeit sind dadurch deutlich gesteigert.

Im Gegensatz zu den erfindungsgemäßen Phenaziniumverbindungen mit der sehr hohen Reinheit sind die in Patent Abstracts of Japan zu JP 60-056086 A beschriebenen Verbindungen von deutlich geringerer Reinheit. Diese Substanzen enthalten einen nicht unerheblichen Anteil an Oligomeren von Phenaziniumverbindungen, insbesondere Dimeren und Trimeren, wie experimentell leicht nachgewiesen werden kann. Dieser Anteil an Verunreinigungen liegt typischerweise im Bereich von 40 bis 50 Mol-%. Somit sind die in diesem Dokument offenbarten Verbindungen wesentlich schlechter als Additive in einem elektrolytischen Kupferabscheidebad geeignet als die erfindungsgemäßen Verbindungen.

Die nachfolgend aufgeführten halogenierten oder pseudohalogenierten monomeren Phenaziniumverbindungen:

15

- i) 3-Chlor-7-N,N-dimethylamino-2-methyl-5-phenyl-phenaziniumsalz,
- ii) 3-Brom-7-N,N-dimethylamino-2-methyl-5-phenyl-phenaziniumsalz,
- iii) 3-Brom-7-N,N-diethylamino-5-phenyl-phenaziniumsalz,
- iv) 7-Amino-2,8-dimethyl-3-thiocyanato-5-phenyl-phenaziniumsalz

20

haben sich einzeln oder im Gemisch besonders bewährt, da sie eine hervorragende Brillanz sowohl bei hoher als auch bei niedriger Stromdichte bei deutlich geringerer Einsatzkonzentration im Kupferelektrolyten zeigen. Diese Eigenschaften werden auch bereits mit allen erfindungsgemäßen Phenaziniumverbindungen erreicht, wenn auch in unterschiedlichem Ausmaß.

25

Die Ursache für die höhere Reinheit der erfindungsgemäßen Verbindungen gegenüber den in vorgenanntem Dokument offenbarten Phenaziniumverbindungen ist auf die unterschiedlichen Herstellverfahren zurückzuführen:

30

Die Herstellung von halogenierten monomeren Verbindungen gemäß JP 60-056086 A ist aufgrund des zweistufigen Herstellungsverfahrens in mehreren Synthesebehältern (Diazotierung und anschließende Halogenierung) sehr aufwändig und zeitintensiv, wobei es darüber hinaus auf Grund der geringen

Stabilität der Diazoniumverbindungen im Verhältnis zur langen Reaktionszeit zu wechselhaften Qualitäten und Mengenverhältnissen der gewünschten Produkte und infolge dessen zu unterschiedlichen Wirksamkeiten dieser Produkte bzw. Produktgemische im Elektrolyten kommen kann.

5

Eine Herstellung von pseudohalogenierten monomeren Phenaziniumverbindungen ist in JP 60-056086 A weder beschrieben noch erwähnt.

10

So können nun, ausgehend von monomeren Phenaziniumverbindungen der weiter unten angegebenen allgemeinen chemischen Formel **VI**, halogenierte oder pseudohalogenierte monomere Phenaziniumverbindungen, beispielsweise für saure Kupferabscheidebäder, gezielt bereitgestellt werden, wobei hohe Reinheiten der Verbindungen in guter Ausbeute erzielbar sind:

15

Die halogenierten oder pseudohalogenierten monomeren Phenaziniumverbindungen werden mit einem neuartigen Herstellungsverfahren synthetisiert. Im Gegensatz zu einem herkömmlichen Verfahren, bei dem in einem ersten Syntheseschritt aus einer monomeren Phenaziniumverbindung durch Diazotierung in einem ersten Synthesebehälter in Gegenwart von Mineralsäure und Diazotierungsmittel eine Diazoniumverbindung gebildet wird, welche dann erst nach Überführung in einen zweiten Synthesebehälter in einem zweiten Syntheseschritt in Gegenwart von Mineralsäure und Kupfer(I)-Halogenid oder Pseudohalogenid zu einer halogenierten oder pseudohalogenierten monomeren Phenaziniumverbindung umgesetzt wird, finden im erfindungsgemäßen Verfahren ein

20

25

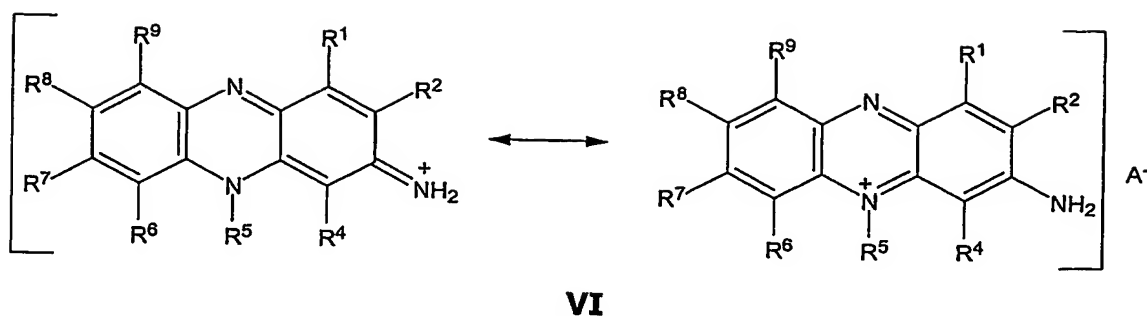
erster und ein zweiter Reaktionsschritt in einem einzigen Behälter in Gegenwart der monomeren Phenaziniumverbindung, der Mineralsäure, des Diazotierungsmittels und des Halogenids oder des Pseudohalogenids statt (Eintopf-Verfahren).

30

Auf diese Weise werden im Eintopf-Verfahren zunächst Diazoniumverbindungen gebildet, welche erfindungsgemäß *in situ* sofort zu den halogenierten bzw. pseudohalogenierten monomeren Phenaziniumverbindungen abreagieren. Im Falle einer Halogenierung kann, wenn die Mineralsäure bereits Halogen enthält, auf die Zugabe weiterer Halogenide verzichtet werden.

Die Reaktionen laufen dabei vorzugsweise unter Verwendung einer ausreichend hohen Konzentration von Halogeniden bzw. Pseudohalogeniden ab, wobei diese in Form von Salzen oder Säuren zugeführt werden können. Um halogenierte bzw. pseudohalogenierte monomere Phenaziniumverbindungen in guter Ausbeute und rein zu erhalten, müssen die Halogenide bzw. Pseudohalogenide je nach Art im molaren Überschuss gegenüber den Phenaziniumverbindungen eingesetzt werden. Wenn die Halogenide bzw. Pseudohalogenide in Form von Metallhalogeniden zugegeben werden, ist ein mindestens einfacher, vorzugsweise zweifacher bis dreifacher, molarer Überschuss erforderlich. Bei alleiniger Verwendung von Halogenwasserstoffsäuren als Halogenquelle wird eine mindestens halbkonzentrierte, vorzugsweise konzentrierte Säure eingesetzt, um eine ausreichend hohe Konzentration von Halogenid auch ohne eine Zugabe von Metallhalogeniden zu erreichen; dabei ist ein mindestens dreifacher molarer Überschuss gegenüber den Phenaziniumverbindungen erforderlich. Das Diazotierungsmittel wird dem Eintopfverfahren vorzugsweise zuletzt oder gemeinsam mit dem Halogenid bzw. Pseudohalogenid zugegeben. Als Reaktionstemperatur wird eine Temperatur oberhalb Raumtemperatur gewählt, vorzugsweise im Bereich von 30 bis 70°C, wobei die Reaktionszeit vorzugsweise im Bereich von ein bis drei Stunden liegt. Üblicherweise werden die Reaktionen bei Normaldruck durchgeführt, es ist jedoch auch möglich, unter Überdruck zu arbeiten.

Unter den monomeren Phenaziniumverbindungen, welche vorzugsweise in dem erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren als Ausgangsverbindungen eingesetzt werden, werden im Besonderen Phenaziniumverbindungen verstanden, die mindestens eine primäre Aminogruppe enthalten, wobei Phenaziniumverbindungen der allgemeinen chemischen Formel **VI** besonders bevorzugt sind:



worin

- 5 $R^1, R^2, R^4, R^6, R^7, R^8$ und R^9 unabhängig von einander aus der Gruppe ausgewählt sind, umfassend Wasserstoff, Halogen, Amino, Aminoalkyl, Hydroxy, Cyano, Thiocyanat, Isothiocyanat, Cyanat, Isocyanat, Mercapto, Carboxy, dessen Salz, Carboxylester, Sulfo, dessen Salz, Sulfoester, niederes Alkyl, Aryl, Heteroaryl und alicyclische Heteroradikale,

10

R^5 aus einer Gruppe ausgewählt ist, umfassend niederes Alkyl, Aryl und Heteroaryl,

A^- ein Säureanion ist.

15

Besonders bevorzugt werden monomere Phenaziniumverbindungen der allgemeinen chemischen Formel **VI** verwendet, welche zu den Safraninfarbstoffen zählen, wobei R^1, R^4, R^6 und R^9 jeweils für Wasserstoff, R^5 für Phenyl und R^7 für $NR^{10}R^{11}$ stehen, wobei R^{10} und R^{11} unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff oder niederes Alkyl stehen. Alkyl steht vorzugsweise für Methyl oder Ethyl.

20

Unter Aminoalkyl wird vorzugsweise N-Methylamin, N-Ethylamin, N,N-Dimethylamin und N,N-Diethylamin verstanden. Aryl kann vorzugsweise Phenyl oder TolyI sein.

25

Das Säureanion A^- ist vorzugsweise ein Sulfat, Hydrogensulfat, Halogenid, insbesondere Chlorid und Bromid, Tetrafluoroborat, Hexafluorophosphat, Nitrat, Acetat, Trifluoracetat oder Methansulfonat.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Mineralsäuren sind vorzugsweise aus einer Gruppe ausgewählt, umfassend Halogenwasserstoffsäuren, Schwefelsäure, Tetrafluorborsäure, Hexafluorphosphorsäure, Phosphorsäure und deren Gemische untereinander, mit der Maßgabe, dass in Gegenwart der Pseudohalogenide keine Halogenwasserstoffsäure verwendet wird.

Als Diazotierungsmittel werden bevorzugt Metallnitrit, besonders bevorzugt Natriumnitrit, oder Nitrosylschwefelsäure verwendet.

Die verwendeten Halogenide können beispielsweise in Form einer Halogenwasserstoffsäure und/oder in Form eines Metallhalogenids, also eines Salzes, zugesetzt werden. Zu den verwendeten Metallhalogeniden gehören bevorzugt Übergangsmetallhalogenide, wie Kupfer-, Nickel- und Eisenhalogenide. Entsprechend dieser Definitionen können beispielsweise die folgenden Halogenide verwendet werden: Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure, Kupfer(I)-, Kupfer(II)-chlorid, Kupfer(I)-bromid und Nickel(II)-chlorid.

Die verwendeten Pseudohalogenide sind vorzugsweise aus einer Gruppe ausgewählt, umfassend Cyanat (-OCN), Thiocyanat (-SCN), Isocyanat (-NCO) und Isothiocyanat (-NCS), wobei Pseudohalogenide in Form von Alkali- und/oder Erdalkalisalzen zugesetzt werden können.

Zum Herstellen der halogenierten monomeren Phenaziniumverbindung kann beispielsweise die monomere Phenaziniumverbindung in der Mineralsäure suspendiert und diese Suspension anschließend unter Rühren auf eine Temperatur oberhalb von Raumtemperatur, insbesondere in einem Bereich von beispielsweise 30 bis 70°C, erwärmt werden. Anschließend kann das Halogenid, beispielsweise ein in einer wässrigen Lösung gelöstes Metallhalogenid, zugegeben werden. Nach der Zugabe wird vorzugsweise unter Rühren das Diazotierungsmittel, beispielsweise gesättigte wässrige Natriumnitrit-Lösung, zugegeben. Alternativ können das Halogenid und das Diazotierungsmittel auch gleichzeitig, beispielsweise in einer gemeinsamen Lösung, zugegeben werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform des Herstellungsverfahrens kann die monomere Phenaziniumverbindung direkt in einer Halogenwasserstoffsäure, vorzugsweise in hoher Konzentration, suspendiert werden. Dadurch kann auf die Zugabe weiterer Halogenide verzichtet werden. Diese Ausführungsform unterscheidet sich insbesondere von dem bekannten Reaktionsschema zur Halogenierung von Diazoniumverbindungen nach Sandmeyer, in dem dieser Reaktionsschritt normalerweise, wie auch in JP 60-056086 A beschrieben, radikalisch nur unter Beteiligung eines Katalysators, wie Kupferpulvers, Kupfer(I)- oder Kupfer(II)-chlorids, abläuft. Durch das Suspendieren in der entsprechenden Halogenwasserstoffsäure als alleinige Halogenid-Zugabe wird das erfindungsgemäße Verfahren schneller, billiger und umweltschonender.

In einer anderen, bevorzugten Ausführungsform wird zur Herstellung der halogenierten monomeren Phenaziniumverbindung ebenfalls vom Sandmeyer-Reaktionsschema in vorteilhafterweise abgewichen, wobei hier anstelle des bekannten kupferartigen Katalysators ein Nickelhalogenid, beispielsweise Nickel(II)-chlorid, eingesetzt werden kann. Diese bis heute in diesem Zusammenhang nicht beschriebene Verfahrensweise ermöglicht gegenüber dem klassischen Einsatz von Kupfer(I)-chlorid signifikant höhere Ausbeuten.

20

Zum Herstellen der pseudohalogenierten monomeren Phenaziniumverbindung kann die monomere Phenaziniumverbindung wiederum vorzugsweise in der Mineralsäure suspendiert und anschließend unter Rühren auf eine Temperatur oberhalb von Raumtemperatur, insbesondere in einem Bereich von beispielsweise 30 bis 70°C, erwärmt werden. Anschließend kann das Pseudohalogenid, beispielsweise ein in einer wässrigen Lösung gelöstes Metallpseudohalogenid, zugegeben werden. Nach oder während der Zugabe, beispielsweise in einer gemeinsamen Lösung mit dem Pseudohalogenid, kann das Diazotierungsmittel, beispielsweise Nitrosylschwefelsäure, unter Rühren zugegeben werden.

25
30

Nach Beendigung der jeweiligen Reaktion können die entstandenen halogenierten oder pseudohalogenierten monomeren Phenaziniumverbindungen durch Zugabe säurebindender Mittel aus dem Reaktionsansatz isoliert werden.

Zu den säurebindenden Mitteln zählen vorzugsweise Erdalkali- und Alkalimetallhydroxide, insbesondere Natron- oder Kalilauge, Magnesium- und Kalziumoxid, Erdalkali- und Alkalimetallcarbonate und -phosphate, insbesondere Natrium- oder Magnesiumcarbonat bzw. -phosphat.

Nach Beendigung der jeweiligen Reaktion kann der Reaktionsansatz auch direkt durch Einstellen eines Schwefelsäure-Titergehalts von < 1 Gew.-% aufgearbeitet und der anfallende Feststoff abfiltriert werden.

Die Reinheit der erfindungsgemäßen Substanzen, d.h. der Anteil an Verunreinigungen, die die Phenaziniumverbindungen begleiten, kann analytisch ermittelt werden:

- 15 Zur Identifizierung und erfindungsgemäßen Quantifizierung der in den Substanzen enthaltenen Verbindungen wird vorliegend insbesondere die Massenspektrometrie eingesetzt, wobei die Spektren insbesondere unter folgenden Bedingungen aufgenommen werden können: mittels Elektronenspray-Ionisierung, gekoppelt mit einem Quadrupol-Massenspektrometer (ESI/MS) oder mit einer
- 20 Quadrupol-Ionenfalle (ESI/QIT-MS), Atmospheric Pressure Matrix Assisted Laser Desorption Ionization, gekoppelt mit einer Quadrupol-Ionenfalle (AP-MALDI/QIT-MS), oder Matrix Assisted Laser Desorption Ionization, gekoppelt mit einem Flugzeit-Massenspektrometer (MALDI-TOF). Die MALDI-Verfahren werden bevorzugt. Zur quantitativen Bestimmung der Bestandteile in den Sub-
- 25 stanzen wird die Summe aller Signale im Massenspektrum auf 100 Mol-% gesetzt. Die Höhe der einzelnen detektierten Signale wird darauf bezogen. Dabei wird angenommen, dass die Ionisierbarkeit und die Empfindlichkeit für die zuzuordnenden Molekülpeaks gleich hoch sind.
- 30 Alternativ können die monomeren und als Verunreinigungen enthaltenen oligomeren Phenaziniumverbindungen in den Substanzen auch mittels einer weiteren Methode quantitativ bestimmt werden, bei der ein Massenspektrometer mit einer Hochleistungsflüssigkeitschromatographieeinheit gekoppelt wird (LC-MS-Kopplung), um die einzelnen Peaks im HPLC-Chromatogramm durch das Mas-

senspektrum zuordnen zu können. Nach einer ersten Identifizierung aus einem Referenzgemisch mittels LC-MS-Kopplung kann die quantitative Bestimmung dann auch ohne LC-MS-Kopplung durchgeführt werden, indem die Retentionszeiten der Peaks zur Identifizierung herangezogen werden.

5

Alternativ kann zur quantitativen Bestimmung der monomeren und der zusätzlich in geringer Menge enthaltenen oligomeren Phenaziniumverbindungen in den erfindungsgemäßen Substanzen auch die HPLC-Methode verwendet werden, wobei insbesondere die Gelpermeationschromatographie eingesetzt wird.

10

In diesem Falle können dem Laufmittel zur besseren Trennung der positiv geladenen Verbindungen anionische Netzmittel zur Bildung von Ionenpaaren zugegeben werden (Ionenpaarchromatographie).

15

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können beispielsweise die bereits weiter oben angegebenen Verbindungen mit den chemischen Formeln **II**, **III**, **IV** und **V** in hoher Reinheit hergestellt werden.

Das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren wird durch folgende Herstellungsbeispiele erläutert:

20

Herstellungsbeispiel 1: - ohne Zugabe eines weiteren Halogenids

3-Chlor-7-N,N-dimethylamino-2-methyl-5-phenyl-phenaziniumchlorid

25

1 g 3-Amino-7-N,N-dimethylamino-2-methyl-5-phenyl-phenaziniumchlorid wurde in 15 ml 35 Gew.-%iger Chlorwasserstoffsäure suspendiert und auf 50°C erhitzt. Anschließend wurde langsam eine gesättigte wässrige Natriumnitrit-Lösung (454 mg in 6 ml Wasser) zugetropft und eine Stunde bei dieser Temperatur nachgerührt. Der Reaktionsansatz wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, der anfallende schwarz-blaue Feststoff abfiltriert und getrocknet. Die Ausbeute

30

betrug 615 mg (58,5 % d.Th.).

Die erhaltene Substanz wies nach quantitativer Analyse mittels Massenspektrometrie einen Reinheitsgrad von 94 Mol-% auf, d.h. nur 6 Mol-% der eingesetzten Substanz bestanden nicht aus der monomeren Verbindung.

Herstellungsbeispiel 2: - unter Zugabe eines weiteren Halogenids

3-Chlor-7-N,N-dimethylamino-2-methyl-5-phenyl-phenaziniumchlorid

- 5 1 g 3-Amino-7-N,N-dimethylamino-2-methyl-5-phenyl-phenaziniumchlorid wurde in 15 ml 35 Gew.-%iger Chlorwasserstoffsäure suspendiert und auf 50°C erhitzt. Anschließend wurden 347 mg Nickel(II)-chlorid zugegeben und langsam eine gesättigte wässrige Natriumnitrit-Lösung (454 mg in 6 ml Wasser) zuge-
- 10 tropft und eine Stunde bei dieser Temperatur nachgerührt. Der Reaktionsansatz wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, der anfallende schwarz-blaue Feststoff abfiltriert und getrocknet. Die Ausbeute betrug 724 mg (69,0 % d.Th.).

- 15 Die erhaltene Substanz wies nach quantitativer Analyse mittels Massenspektrometrie einen Reinheitsgrad von 90 Mol-% auf, d.h. nur 10 Mol-% der eingesetzten Substanz bestanden nicht aus der monomeren Verbindung.

Herstellungsbeispiel 3: - unter Zugabe eines weiteren Halogenids

3-Chlor-7-N,N-dimethylamino-2-methyl-5-phenyl-phenaziniumchlorid

- 20 1 g 3-Amino-7-N,N-dimethylamino-2-methyl-5-phenyl-phenaziniumchlorid wurde in 15 ml 35 Gew.-%iger Chlorwasserstoffsäure suspendiert und auf 50°C erhitzt. Anschließend wurden 271 mg Kupfer(I)-chlorid zugegeben und langsam eine gesättigte wässrige Natriumnitrit-Lösung (454 mg in 6 ml Wasser) zuge-
- 25 tropft und eine Stunde bei dieser Temperatur nachgerührt. Der Reaktionsansatz wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, der anfallende schwarz-blaue Feststoff abfiltriert und getrocknet. Die Ausbeute betrug 521 mg (49,5 % d.Th.).

- 30 Die erhaltene Substanz wies nach quantitativer Analyse mittels Massenspektrometrie einen Reinheitsgrad von 93 Mol-% auf, d.h. nur 7 Mol-% der eingesetzten Substanz bestanden nicht aus der monomeren Verbindung.

Herstellungsbeispiel 4: - unter Zugabe eines weiteren Halogenids

3-Brom-7-N,N-dimethylamino-2-methyl-5-phenyl-phenaziniumbromid

1 g 3-Amino-7-N,N-dimethylamino-2-methyl-5-phenyl-phenaziniumchlorid wurde
 5 in 10 ml 48 Gew.-%iger Bromwasserstoffsäure suspendiert und auf 50°C er-
 hitzt. Anschließend wurden 392 mg Kupfer(I)-bromid zugegeben und langsam
 eine gesättigte wässrige Natriumnitrit-Lösung (228 mg in 2 ml Wasser) zuge-
 tropft und 30 Minuten bei dieser Temperatur nachgerührt. Der Reaktionsansatz
 wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, der anfallende schwarz-blaue Feststoff
 10 abfiltriert und getrocknet. Die Ausbeute betrug 824 mg (64,0 % d.Th.).

● Nach quantitativer Analyse der erhaltenen Substanz mittels Massenspektrome-
 trie wurde ein Reinheitsgrad von sogar > 99 Mol-% ermittelt, d.h. Verunreinigun-
 gen in Form von Dimeren und anderen Oligomeren konnten in der eingesetzten
 15 Substanz nicht nachgewiesen werden

Herstellungsbeispiel 5: - ohne Zugabe eines weiteren Halogenids

3-Brom-7-N,N-diethylamino-5-phenyl-phenaziniumbromid

20 3 g 3-Amino-7-N,N-diethylamino-5-phenyl-phenaziniumchlorid wurden in 40 ml
 48 Gew.-%iger Bromwasserstoffsäure suspendiert und auf 50°C erhitzt. An-
 schließend wurde innerhalb einer Stunde langsam eine wässrige konzentrierte
 Natriumnitrit-Lösung (1,094 g in 10 ml Wasser) zugetropft und eine weitere
 Stunde bei dieser Temperatur nachgerührt. Der Reaktionsansatz wurde auf
 25 Raumtemperatur abgekühlt und langsam in Natronlauge eingebracht. Der anfal-
 lende schwarz-blaue Feststoff wurde abfiltriert und getrocknet. Die Ausbeute
 betrug 2,571 g (67,0 % d.Th.).

● Nach quantitativer Analyse der erhaltenen Substanz mittels Massenspektrome-
 trie wurde ein Reinheitsgrad von etwa 89 Mol-% ermittelt, d.h. nur etwa
 30 11 Mol-% der eingesetzten Substanz bestanden nicht aus der monomeren
 Verbindung.

Herstellungsbeispiel 6: - unter Zugabe eines Pseudohalogenids

7-Amino-2,8-dimethyl-3-thiocyanato-5-phenyl-phenazinium-tetrafluoroborat

1 g 3,7-Diamino-2,8-dimethyl-5-phenyl-phenaziniumchlorid wurde in 15 ml
 5 50 Gew.-%iger Tetrafluorborsäure suspendiert und auf 50°C erhitzt. Anschließend wurden 10 ml einer wässrigen Lösung aus 1,109 g Natriumthiocyanat und 454 mg Natriumnitrit innerhalb einer Stunde bei einer Temperatur von 50 bis 60 °C zugetropft und eine weitere Stunde bei dieser Temperatur nachgerührt. Der Reaktionsansatz wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, der anfallende
 10 schwarze Feststoff abfiltriert und getrocknet. Die Ausbeute betrug 812 mg (64,0 % d.Th.).

Nach quantitativer Analyse der erhaltenen Substanz mittels Massenspektrometrie wurde ein Reinheitsgrad von etwa 90 Mol-% ermittelt, d.h. nur etwa
 15 10 Mol-% der eingesetzten Substanz bestanden nicht aus der monomeren Verbindung.

Die so gewonnenen erfindungsgemäßen halogenierten und pseudohalogenierten Phenaziniumverbindungen wurden allein oder in Kombination mit Glanzbildnern oder Netzmitteln einem Kupferelektrolyten, insbesondere einem sauren, vorzugsweise schwefelsauren Bad, zugesetzt.
 20

Um auf einem Werkstück eine Kupferschicht mit einem elektrolytischen Verfahren abscheiden zu können, wird dieses zusammen mit einer Anode mit dem
 25 Bad in Kontakt gebracht. Das Bad enthält Kupferionen und die erfindungsgemäßen halogenierten und/oder pseudohalogenierten Phenaziniumverbindungen. Zur Metallabscheidung wird dann ein elektrischer Stromfluss zwischen dem Werkstück und der Anode erzeugt.

30 Die Grundzusammensetzung des Kupferelektrolyten kann in weiten Grenzen schwanken. Im Allgemeinen wird eine saure kupferionenhaltige wässrige Lösung folgender Zusammensetzung benutzt:

Kupfersulfat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)

20 - 300 g/l

	vorzugsweise	180 - 220 g/l
	Schwefelsäure, konz.	50 - 350 g/l
	vorzugsweise	50 - 90 g/l
5	Chloridionen	0,01 - 0,25 g/l,
	vorzugsweise	0,05 - 0,14 g/l

10 Anstelle von Kupfersulfat können zumindest teilweise auch andere Kupfersalze benutzt werden. Auch die Schwefelsäure kann teilweise oder ganz durch Fluoroborsäure, Methansulfonsäure oder andere Säuren ersetzt werden. Die Chloridionen werden als Alkalichlorid (z. B. Natriumchlorid) oder in Form von Salzsäure p.A. zugesetzt. Die Zugabe von Natriumchlorid kann ganz oder teilweise entfallen, wenn in den Zusätzen bereits Halogenidionen enthalten sind.

15

Die Phenaziniumverbindungen der vorliegenden Erfindung werden dem Bad vorzugsweise in einer Konzentration von 0,00005 – 0,1 g/l zugegeben.

20 Außerdem können im Bad übliche Glanzbildner, Einebner oder Netzmittel enthalten sein. Um glänzende Kupferniederschläge mit vorbestimmten physikalischen Eigenschaften zu erhalten, können zu dem erfindungsgemäßen sauren Bad mindestens eine wasserlösliche Schwefelverbindung und eine sauerstoffhaltige, hochmolekulare Verbindung zugesetzt werden. Weitere Zusätze, wie stickstoffhaltige Schwefelverbindungen und/oder polymere Stickstoffverbindungen sind ebenfalls verwendbar. Die sauerstoffhaltigen, hochmolekularen Verbindungen sind insbesondere Glykolether von Alkylphenolen, Alkanolen und Alkandiolen, ferner Glykolester von aliphatischen Carbonsäuren sowie Polyether und Polyalkohole.

30 Diese Einzelkomponenten sind innerhalb folgender Grenzkonzentrationen im anwendungsfertigen Bad enthalten:

übliche sauerstoffhaltige,
hochmolekulare Verbindungen

0,005 - 20 g/l

	vorzugsweise	0,01 - 5 g/l
	übliche wasserlösliche organische Schwefelverbindungen	0,0005 - 0,4 g/l
5	vorzugsweise	0,001 - 0,15 g/l

In Tabelle 1 sind einige anwendbare sauerstoffhaltige, hochmolekulare Verbindungen aufgeführt.

- 10 In Tabelle 2 sind einige Schwefelverbindungen aufgeführt. Zur Wasserlöslichkeit sind entsprechende funktionelle Gruppen eingearbeitet.

- 15 Schwefelhaltige Stickstoffverbindungen, insbesondere stickstoffhaltige Thioverbindungen, vorzugsweise Thioharnstoffderivate, und/oder polymere Stickstoffverbindungen, z.B. Polyamine und Polyamide, können in folgenden Konzentrationen eingesetzt werden:

		0,0001 - 0,50 g/l
	vorzugsweise	0,0005 - 0,04 g/l

20

Bevorzugte stickstoffhaltige Thioverbindungen sind in Tabelle 3 und bevorzugte polymere Stickstoffverbindungen in Tabelle 4 aufgeführt.

- 25 Zur Herstellung des Bades werden die Einzelkomponenten der Grundzusammensetzung hinzugefügt. Die Arbeitsbedingungen des Bades können insbesondere wie folgt eingestellt werden:

	pH-Wert:	< 1
	Temperatur:	15°C – 50°C, vorzugsweise 20°C – 40°C
30	kath. Stromdichte:	0,5 - 12 A/dm ² , vorzugsweise 3 - 7 A/dm ²

Der Elektrolyt kann durch starke Anströmung und gegebenenfalls durch Einblasen von sauberer Luft bewegt werden, so dass sich die Elektrolytoberfläche in starker Bewegung befindet. Dies maximiert den Stofftransport in Elektrodennä-

he und erlaubt möglichst große Stromdichten. Auch die Bewegung der Kathoden bewirkt eine Verbesserung des Stofftransportes an den jeweiligen Oberflächen. Durch die erhöhte Konvektion und Elektrodenbewegung wird eine konstante diffusionskontrollierte Abscheidung erzielt. Die Bewegungen können horizontal, vertikal und/oder durch Vibration erfolgen. Eine Kombination mit der Lufteinblasung ist besonders wirksam.

Kupfer kann elektrochemisch durch Auflösen von Kupferanoden ergänzt werden, um den Kupfergehalt konstant zu halten. Für die Anoden kann Kupfer mit einem Gehalt von 0,02 bis 0,07 Gew.-% Phosphor verwendet werden. Die Kupferanoden sollten mit einem Filterbeutel ummantelt sein. Die Verwendung von inerten Anoden aus platinierter Titan oder anderen Beschichtungen ist ebenfalls möglich. Stand der Technik sind heute Anlagen, bei denen das Behandlungsgut in vertikaler oder horizontaler Lage beschichtet wird.

In die Elektrolytkreisläufe können bedarfsweise Filter zur Abscheidung mechanischer und/oder chemischer Rückstände eingefügt werden.

Der erfindungsgemäße Kupferelektrolyt eignet sich hervorragend, um eine dekorative Abscheidung zu erzeugen. Darüber hinaus kann er für das elektrolytische Auffüllen von Mikrosacklöchern (Mikroblindvias) auf Leiterplatten eingesetzt werden. Insbesondere für die Herstellung von Chip-Carrier stellt dies eine zukunftssträchtige Technologie dar, da hierfür eine erhöhte Zuverlässigkeit besonders bei schmalen Leiterbahnen gegenüber der Kupferhülssentechnik erreicht wird. In ähnlicher Weise können mit dem erfindungsgemäßen Kupferelektrolyten elegant Leiterstrukturen auf mit Vertiefungen versehenen Oberflächen von Halbleitersubstraten (Wafers) bei der Herstellung integrierter Schaltungen erzeugt werden. Bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verkupferungsverfahrens wird über die gesamte Waferoberfläche eine fast konstante Schichtdicke (Planarität) unabhängig von den Vertiefungen mit großem Aspektverhältnis (1:10) erreicht, so dass derartige Vertiefungen (trenches) mit Kupfer gefüllt werden.

Die folgenden Verfahrensbeispiele dienen zur näheren Erläuterung der Erfin-

dung.

Verfahrensbeispiel 1 (Vergleichsbeispiel):

- 5 In einer Elektrolysezelle mit löslichen, phosphorhaltigen Kupferanoden wurde ein Kupferbad mit folgender Zusammensetzung eingesetzt:

200 g/l Kupfersulfat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)

60 g/l Schwefelsäure konz.

10 0,12 g/l Natriumchlorid

Folgende Glanzbildner wurden zugesetzt:

1,5 g/l Polypropylenglykol (800 Da (Dalton)),

15 0,006 g/l 3-Mercaptopropan-1-sulfonsäure, Natriumsalz

Bei einer Elektrolyttemperatur von 25°C wurde bei einer Stromdichte von 4 A/dm^2 auf gebürstetem Messingblech eine gleichmäßig glänzende, leicht verschleierte Abscheidung erhalten.

20

Verfahrensbeispiel 2 (Vergleichsbeispiel):

Dem Elektrolyt gemäß Verfahrensbeispiel 1 wurden zusätzlich 4 mg/l 7-Dimethyl-amino-3-chlor-5-phenyl-phenaziniumchlorid (hergestellt gemäß der Vorschrift in JP 60-056086 A) zugesetzt. Nach einer quantitativen Analyse dieses Stoffes mittels Massenspektrometrie wurde ein Anteil an Verunreinigungen (insbesondere von Dimeren und Trimeren dieser Verbindung) von etwa 43 Mol-% gefunden.

25

- 30 Nach dem Abscheiden von Kupfer unter den in Verfahrensbeispiel 1 angegebenen Bedingungen wurde eine etwas besser aussehende Kupferschicht erhalten. Das Messingblech sah in diesem Falle glänzender aus, zeigte aber an den Kanten bei der dort auftretenden hohen Stromdichte Anbrennungen (pulvrige Abscheidung von Kupfer).

Verfahrensbeispiel 3: (erfindungsgemäßes Beispiel)

Dem Elektrolyt gemäß Verfahrensbeispiel 1 wurden zusätzlich 4 mg/l der erfindungsgemäßen Verbindung 3-Chlor-7-N,N-dimethylamino-2-methyl-5-phenylphenaziniumchlorid, zugesetzt.

Nach dem Abscheiden von Kupfer unter den in Verfahrensbeispiel 1 angegebenen Bedingungen wurde ein sehr gutes Aussehen der Kupferschicht auf dem Messingblech erhalten. Die Abscheidung war hochglänzend und zeigte keine Anbrennungen. Die Bürststriche waren nun überhaupt nicht mehr zu erkennen. Dies wies auf eine hervorragende Einebnungskraft des Kupferelektrolyten hin.

Verfahrensbeispiel 4: (erfindungsgemäßes Beispiel)

Dem Elektrolyt gemäß Verfahrensbeispiel 1 wurden zusätzlich nur 3 mg/l der erfindungsgemäßen Verbindungen, 7-Amino-2,8-dimethyl-3-thiocyanato-5-phenylphenazinium-tetrafluoroborat, zugesetzt.

Nach dem Abscheiden von Kupfer unter den in Beispiel 1 angegebenen Bedingungen wurde ein extrem gutes Aussehen des Messingbleches erhalten. Die Abscheidung war äußerst brillant, so dass man sich in der Abscheidung spiegeln konnte. Das Blech zeigte keine Anbrennungen. Die Bürststriche waren überhaupt nicht mehr zu erkennen. Dies wies auf eine hervorragende Einebnungskraft des Kupferelektrolyten bei der verringerten Einsatzmenge hin.

Ergebnis der Beispiele 1 bis 4: Es konnte gezeigt werden, dass nur eine geringe einebnende Wirkung ohne die erfindungsgemäßen halogenierten oder pseudohalogenierten monomeren Phenaziniumverbindungen erzielt wird. Es konnte ebenfalls gezeigt werden, dass das Herstellungsverfahren einen entscheidenden Einfluss auf die Qualität der verwendeten halogenierten und pseudohalogenierten Verbindungen hat. Die nach dem Verfahren gemäß JP 60-056086 A hergestellten chlorierten Verbindungen konnten nicht zur Bildung einer befriedigenden Qualität der Kupferschicht beitragen. Die erfindungs-

gemäßen halogenierten und pseudohalogenierten monomeren Phenaziniumverbindungen zeigen dagegen einen guten Effekt. Die Einsatzkonzentration konnte gegenüber herkömmlichen Additiven deutlich verringert werden, wobei trotzdem ein hervorragendes Ergebnis erreicht wurde.

5

Verfahrensbeispiel 5 (Vergleichsversuch):

Zum Beschichten einer Leiterplatte mit Mikroblindvias wurde ein Kupferbad mit folgender Zusammensetzung in einer Elektrolysezelle mit löslichen, phosphorhaltigen Kupferanoden eingesetzt:

10

150 g/l Kupfersulfat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)

200 g/l Schwefelsäure konz.

0,05 g/l Natriumchlorid

15

Folgende Glanzbildner wurden zugesetzt:

0,5 g/l Polypropylenglykol (820 Da),

0,005 g/l Bis-(ω -sulfopropyl)-disulfid, Di-Natriumsalz

20

Bei einer Elektrolyttemperatur von 25°C wurde nach 114 Minuten Expositionszeit eine leicht verschleierte Abscheidung bei einer Stromdichte von 1 A/dm² auf einer mit 8 µm Kupfer vorverstärkten Leiterplatte mit kleinen Sacklöchern (Mikroblindvias) erhalten, wobei ein Sackloch mit einer Breite von 110 µm und einer Tiefe von 60 µm kaum mit Kupfer aufgefüllt war.

25

Verfahrensbeispiel 6: (erfindungsgemäßes Beispiel)

Dem Elektrolyt aus Verfahrensbeispiel 5 wurden zusätzlich 4 mg/l der erfindungsgemäßen Verbindung, 3-Brom-7-N,N-diethylamino-5-phenyl-phenaziniumbromid, zugesetzt. Nach dem Abscheiden von Kupfer unter den in Verfahrensbeispiel 6 angegebenen Bedingungen konnte eine Verbesserung des Aussehens der Leiterplatte erreicht werden. Die Sacklöcher mit einer Breite von 110 µm und einer Tiefe von 60 µm waren vollständig und selektiv mit Kupfer

30

aufgefüllt. Nach der Verkupferung war praktisch keine Vertiefung auf der Kupferoberfläche mehr feststellbar. Die Menge an insgesamt aufgebrachtem Kupfer war gering.

- 5 Gegenüber der bisherigen Technik zur elektrolytischen Verkupferung der Sacklöcher stellt dieses Ergebnis einen großen Fortschritt dar, da die Auffüllung der Sacklöcher wesentlich besser gelingt. Dies ist auf die wesentlich bessere Ein-
ebnung durch das Verkupferungsbad zurückzuführen, die durch die erfindungs-
gemäße Phenaziniumverbindung in dem Bad verursacht wird. Außerdem ist die
- 10 Zuverlässigkeit der Anbindung des auf eine Sacklochwand abgeschiedenen
Kupfers an eine durch das Loch angeschnittene Kupferschicht deutlich besser
als bei Anwendung der herkömmlichen Verkupferungstechnik. Bei Verwendung
der erfindungsgemäßen Verbindungen wird nämlich festgestellt, dass sich bei
einem thermischen Lötshocktest keine Abhebungen zwischen den beiden Me-
tallschichten bilden, während unter diesen Bedingungen bei Verwendung be-
15 kannter vergleichbarer Additive die Gefahr von Abhebungen besteht.

Tabelle 1: Sauerstoffhaltige hochmolekulare Verbindungen

Carboxymethylcellulose
Nonylphenol-polyglykoether
Octandiol-bis-(polyalkylenglykoether)
Octanolpolyalkylenglykoether
Ölsäure-polyglykolester
Polyethylenglykol-polypropylenglykol (Block oder Copolymerisat)
Polyethylenglykol
Polyethylenglykol-dimethylether
Polypropylenglykol
Polyvinylalkohol
β -Naphthol-polyglykoether
Stearinsäure-polyglykolester
Stearylalkohol-polyglykoether

Tabelle 2: Schwefelverbindungen

5

3-(Benzthiazolyl-2-thio)-propylsulfonsäure, Natriumsalz
3-Mercaptopropan-1-sulfonsäure, Natriumsalz
Ethylendithiodipropylsulfonsäure, Natriumsalz
Bis-(<i>p</i> -sulfophenyl)-disulfid, Dinatriumsalz
Bis-(ω -sulfobutyl)-disulfid, Dinatriumsalz
Bis-(ω -sulfohydroxypropyl)-disulfid, Dinatriumsalz
Bis-(ω -sulfopropyl)-disulfid, Dinatriumsalz
Bis-(ω -sulfopropyl)-sulfid, Dinatriumsalz
Methyl-(ω -sulfopropyl)-disulfid, Dinatriumsalz
Methyl-(ω -sulfopropyl)-trisulfid, Dinatriumsalz
O-Ethyl-dithiokohlensäure-S-(ω -sulfopropyl)-ester, Kaliumsalz
Thioglykolsäure
Thiophosphorsäure-O-ethyl-bis-(ω -sulfopropyl)-ester, Dinatriumsalz
Thiophosphorsäure-tris-(ω -sulfopropyl)-ester, Trinatriumsalz

Tabelle 3: Stickstoffhaltige Thioverbindungen:

N-Acetylthioharnstoff
N-Trifluoroacetylthioharnstoff
N-Ethylthioharnstoff
N-Cyanoacetylthioharnstoff
N-Allylthioharnstoff
o-Tolylthioharnstoff
N,N'-Butylenthioharnstoff
Thiazolidinthiol(2)
4-Thiazolinthiol(2)
Imidazolidinthiol(2) (N,N'-Ethylenthioharnstoff)
4-Methyl-2-pyrimidinthiol
2-Thiouracil
Saccharin, Natriumsalz

5

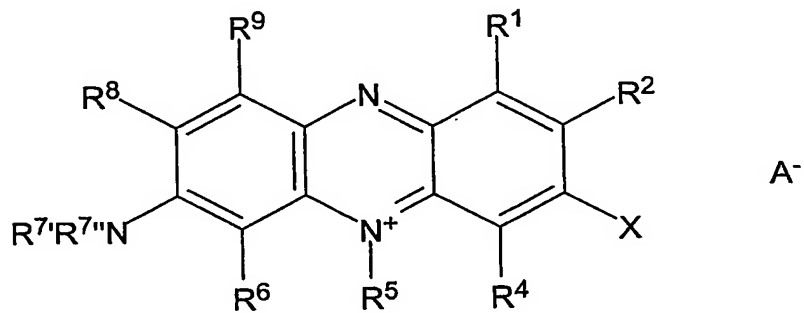
Tabelle 4: Polymere Stickstoffverbindungen

Polyethylenimin
Polyethylenimid
Polyacrylsäureamid
Polypropylenimin
Polybutylenimin
N-Methylpolyethylenimin
N-Acetylpolyethylenimin
N-Butylpolyethylenimin

Patentansprüche

5

1. Halogenierte oder pseudohalogenierte monomere Phenaziniumverbindungen mit einer Reinheit von mindestens 85 Mol-% mit folgender allgemeiner chemischer Formel:



10

worin

15

$R^1, R^2, R^4, R^6, R^{7'}, R^{7''}, R^8$ und R^9 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus einer Gruppe, umfassend Wasserstoff, Halogen, Amino, Aminoalkyl, Hydroxy, Cyano, Thiocyanat, Isothiocyanat, Cyanat, Isocyanat, Mercapto, Carboxy, dessen Salz, Carboxylester, Sulfo, dessen Salz, Sulfoester, niederes Alkyl, unsubstituiertes Aryl, substituiertes Aryl, Heteroaryl und alicyclische Heteroradikale,

20

R^5 ausgewählt ist aus einer Gruppe, umfassend niederes Alkyl, unsubstituiertes Aryl, substituiertes Aryl und Heteroaryl,

X ein Halogen oder Pseudohalogen ist und

25

A^- ein Säureanion ist.

2. Phenaziniumverbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R^1 , R^2 , R^4 , R^6 , R^7 , $R^{7'}$, R^8 und R^9 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus einer Gruppe umfassend Wasserstoff und niederes Alkyl.
- 5 3. Phenaziniumverbindungen nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass niederes Alkyl Methyl oder Ethyl ist.
4. Phenaziniumverbindungen nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass R^5 für Aryl steht.
- 10 5. Phenaziniumverbindungen nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass Aryl Phenyl ist.
6. Phenaziniumverbindungen nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass X für Chlor, Brom oder Thiocyanat steht.
- 15 7. Phenaziniumverbindungen nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sie aus einer Gruppe ausgewählt sind, umfassend
- 20 i) 3-Chlor-7-N,N-dimethylamino-2-methyl-5-phenyl-phenaziniumsalz,
ii) 3-Brom-7-N,N-dimethylamino-2-methyl-5-phenyl-phenaziniumsalz,
iii) 3-Brom-7-N,N-diethylamino-5-phenyl-phenaziniumsalz und
iv) 7-Amino-2,8-dimethyl-3-thiocyanato-5-phenyl-phenaziniumsalz.
- 25 8. Phenaziniumverbindungen nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Salz aus einer Gruppe ausgewählt ist, umfassend Chlorid, Bromid, Hydrogensulfat und Tetrafluorborat.
- 30 9. Phenaziniumverbindungen nach einem der Ansprüche 7 und 8, dadurch gekennzeichnet, dass sie aus einer Gruppe ausgewählt sind, umfassend
- i) 3-Chlor-7-N,N-dimethylamino-2-methyl-5-phenyl-phenaziniumchlorid,
ii) 3-Brom-7-N,N-dimethylamino-2-methyl-5-phenyl-phenaziniumbromid,

- iii) 3-Brom-7-N,N-diethylamino-5-phenyl-phenaziniumbromid und
- iv) 7-Amino-2,8-dimethyl-3-thiocyanato-5-phenyl-phenazinium-tetrafluorborat.

5 10. Phenaziniumverbindungen nach einem der vorstehenden Ansprüche, erhältlich nach folgendem Verfahren:

- 10
- a) Bilden einer Diazoniumverbindung durch Diazotierung einer mindestens eine primäre Aminogruppe aufweisenden monomeren Phenaziniumverbindung in Gegenwart von Mineralsäure und Diazotierungsmittel in einem ersten Reaktionsschritt,
 - b) Umsetzen der Diazoniumverbindung in einem zweiten Reaktionsschritt zu der halogenierten oder pseudohalogenierten monomeren Phenaziniumverbindung in Gegenwart von Mineralsäure und Halogenid oder Pseudohalogenid,
- 15

wobei der erste und der zweite Reaktionsschritt in einem einzigen Behälter durchgeführt werden.

20 11. Verfahren zur Herstellung der halogenierten oder pseudohalogenierten monomeren Phenaziniumverbindungen nach einem der Ansprüche 1 - 10, mit folgenden Reaktionsschritten:

- 25
- a) Bilden einer Diazoniumverbindung durch Diazotierung einer mindestens eine primäre Aminogruppe aufweisenden monomeren Phenaziniumverbindung in Gegenwart von Mineralsäure und Diazotierungsmittel in einem ersten Reaktionsschritt,
 - b) Umsetzen der Diazoniumverbindung in einem zweiten Reaktionsschritt zu der halogenierten oder pseudohalogenierten monomeren Phenaziniumverbindung in Gegenwart von Mineralsäure und Halogenid oder Pseudohalogenid,
- 30

dadurch gekennzeichnet, dass der erste und der zweite Reaktionsschritt in einem einzigen Behälter durchgeführt werden.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Mineralsäure aus einer Gruppe ausgewählt ist, umfassend Halogenwasserstoffsäuren, Schwefelsäure, Tetrafluorborsäure, Hexafluorphosphorsäure, Phosphorsäure und deren Gemische untereinander, mit der Maßgabe, dass zur Herstellung der pseudohalogenierten monomeren Phenaziniumverbindungen keine Halogenwasserstoffsäure verwendet wird.

5

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 und 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Diazotierungsmittel Metallnitrit oder Nitrosylschwefelsäure ist.

10

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Metallnitrit Natriumnitrit ist.

15

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 -14, dadurch gekennzeichnet, dass das Halogenid in Form einer Halogenwasserstoffsäure und/oder in Form eines Metallhalogenids zugesetzt wird.

20

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Metallhalogenid aus einer Gruppe ausgewählt ist, umfassend Übergangsmetallhalogenide.

17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Übergangsmetallhalogenide aus einer Gruppe ausgewählt sind, umfassend Kupfer(I)-, Kupfer(II)-, Nickel(II)- und Eisen(II)-halogenide.

25

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 - 17, dadurch gekennzeichnet, dass das Halogenid aus einer Gruppe ausgewählt ist, umfassend Fluorid, Chlorid und Bromid.

30

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 - 17, dadurch gekennzeichnet, dass das Pseudohalogenid aus einer Gruppe ausgewählt ist, umfassend Cyanat (-OCN), Thiocyanat (-SCN), Isocyanat (-NCO) und Isothiocyanat (-NCS).

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 - 19, umfassend folgende Verfahrensschritte:

- 5
 - i) Vermischen der monomeren, mindestens eine primäre Aminogruppe aufweisenden Phenaziniumverbindungen mit der Mineralsäure,
 - ii) anschließend Erwärmen auf eine Temperatur oberhalb von Raumtemperatur,
 - iii) Zugabe des Halogenids oder Pseudohalogenids
- 10
 - iv) Zugabe des Diazotierungsmittels.

21. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Mineralsäure im Falle der Herstellung der halogenierten monomeren Phenaziniumverbindungen Halogenwasserstoffsäure ist und der Schritt iii) entfällt.

22. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 - 21, dadurch gekennzeichnet, dass folgende halogenierte oder pseudohalogenierte monomere Phenaziniumverbindungen hergestellt werden:

- 20
 - a) 3-Chlor-7-N,N-dimethylamino-2-methyl-5-phenyl-phenaziniumchlorid,
 - b) 3-Brom-7-N,N-dimethylamino-2-methyl-5-phenyl-phenaziniumbromid,
 - c) 3-Brom-7-N,N-diethylamino-5-phenyl-phenaziniumbromid,
 - d) 7-Amino-2,8-dimethyl-3-thiocyanato-5-phenyl-phenazinium-tetrafluoroborat.

23. Saures Bad zum elektrolytischen Abscheiden eines Kupferniederschlags, enthaltend mindestens eine halogenierte oder pseudohalogenierte monomere Phenaziniumverbindung nach einem der Ansprüche 1 - 10.

24. Bad nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass die Phenaziniumverbindungen in einer Konzentration von 0,00005 bis 0,1 g/l enthalten sind.

25. Bad nach einem der Ansprüche 23 und 24, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich Verbindungen enthalten sind, ausgewählt aus einer Gruppe, um-

fassend Stickstoff enthaltende Schwefelverbindungen und polymere Stickstoffverbindungen.

- 5 26. Bad nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass die Stickstoff enthaltenden Schwefelverbindungen und die polymeren Stickstoffverbindungen zusammen in einer Konzentration von 0,0001 bis 0,50 g/l enthalten sind.
- 10 27. Verwendung des Bades nach einem der Ansprüche 23 - 26 zur Abscheidung eines hochglänzenden, eingeebneten Kupferniederschlags zur Erzeugung dekorativer Oberflächen.
- 15 28. Verwendung des Bades nach einem der Ansprüche 23 - 26 zur Erzeugung eines Kupferniederschlags auf Leiterplattenmaterial.
- 20 29. Verwendung des Bades nach einem der Ansprüche 23 - 26 zur Erzeugung eines Kupferniederschlags auf Halbleitersubstraten.
30. Verfahren zum elektrolytischen Abscheiden eines Kupferniederschlags auf einem Werkstück, bei dem das Werkstück und mindestens eine Anode in Kontakt mit dem Bad nach einem der Ansprüche 23 bis 26 gebracht werden und ein elektrischer Stromfluss zwischen dem Werkstück und den Anoden erzeugt wird.

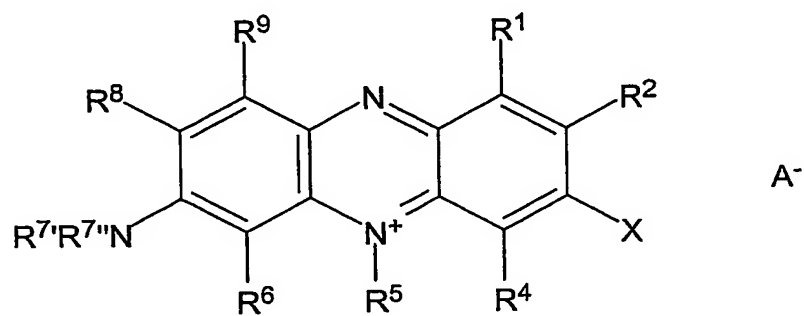
Halogenierte oder pseudohalogenierte monomere Phenaziniumverbindungen, Verfahren zu deren Herstellung sowie diese Verbindungen enthaltendes saures Bad und Verfahren zum elektrolytischen Abscheiden eines Kupferniederschlags

5

Zusammenfassung:

Zur Herstellung besonders gleichmäßiger und hochglänzender sowie eingeebner und duktiler Kupferüberzüge bei Anwendung einer relativ hohen Stromdichte werden halogenierte oder pseudohalogenierte monomere Phenaziniumverbindungen mit der allgemeinen chemischen Formel **I** in einer Reinheit von mindestens 85 Mol-% eingesetzt, in der R^1 , R^2 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , $R^{7'}$, R^8 , R^9 , X und A^- die in den Patentansprüchen angegebenen Bedeutungen haben. Die Verbindungen werden hergestellt, indem eine geeignete Ausgangsverbindung diazotiert und anschließend in Gegenwart von Mineralsäure, Diazotierungsmittel und Halogenid oder Pseudohalogenid halogeniert bzw. pseudohalogeniert wird, wobei die Reaktionsschritte in einem einzigen Behälter durchgeführt werden.

15



I

20

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ ~~FADED~~ TEXT OR DRAWING

☒ ~~BLURRED~~ OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☒ ~~GRAY~~ SCALE DOCUMENTS

☒ ~~LINES~~ OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.